Bouguillon 2e accessit

1882

Prix Ménier

Prix Ménier
1882 (2)

Chimie organique

Acides et aldéhydes benzoïques et oxybenzoïques

Acide benzoïque $C^{14}H^{6}O^{4}$

Cet acide se présente sous l'aspect de paillettes cristallines blanches, il est parfaitement sublimable. Il existe à l'état naturel dans le benjoin, le baume de tolu, le styrax et dans l'urine des herbivores.

On le prépare en mettant du benjoin dans une capsule que l'on recouvre d'un cône renversé traversé d'un grand nombre de fils croisés où l'acide volatilisé se condense sous forme de petits cristaux. On chauffe et l'acide benzoïque volatilisé est recueilli dans le cône. De cette façon le rendement est assez faible. 1 k de benjoin donne au plus 80 gram d'acide benzoïque.

On prend pour avoir un rendement plus grand une autre méthode on chauffe le benjoin pulvérisé avec de l'eau et de la chaux, il se forme un benzoate de chaux que l'on fait cristalliser, puis on précipite par l'acide chlorhydrique l'acide benzoïque qui se dépose, on le recueille sur un filtre et on le lave. Rendement 125 gr par kilo de benjoin.

Pour l'obtenir de l'urine des herbivores on fait bouillir celle-ci avec de la chaux et on concentre, on a du benzoate de chaux que l'on décompose par un acide.

On peut obtenir l'acide benzoïque par voie de synthèse en partant de la benzine que l'on transforme en toluène mais nous verrons cette transformation plus loin à propos de l'aldéhyde.

L'acide benzoïque forme avec les bases des benzoates, de soude, de potasse, de chaux d'ammoniaque. Le benzoate d'ammoniaque chauffé en distillation sèche donne la benzamide.

Aldéhyde benzoïque ou essence d'amandes amères $C^{14}H^{6}O^{2}$

a été préparé très longtemps par analyse. Cannizzaro en a fait connaître la synthèse, et Wohler avait reconnu sa fonction aldéhydique.

L'aldehyde benzoïque est un liquide mobile d'une odeur caractéristique d'amandes amères bouillant à 200° et facilement decomposable par la lumière en acide benzoïque.

On le prépare en mettant dans un alambic des tourteaux d'amandes amères puis de l'eau et on distille. On obtient à la distillation de l'eau distillée d'amandes amères de l'essence et de l'acide cyanhydrique. L'acide cyanhydrique bout à 22° et se sépare facilement de l'essence.

Pour avoir l'essence pure on la combine avec ~~du~~ bisulfite alcalin avec lequel il forme comme les aldehydes un composé cristallisé et que l'on peut purifier par cristallisation. Un alcali remet l'essence en liberté en décomposant le composé d'aldehyde et de bisulfite

La theorie de la réaction consiste ~~en~~ dedoublement de l'amygdaline par l'emulsine. L'amygdaline polyglucoside se decompose par le ferment l'emulsine ~~ou~~ ~~synaptase~~ en aldéhyde benzoïque, glucose et acide cyanhydrique

$C^{40}H\ Az\ O^{22} = 2(C^{12}H^{12}O^{12}) + C^2AzH + C^{14}H^6O^2$

Mais on prépare aujourd'hui de grandes quantités d'essence d'amandes amères par voie de synthèse.

On part de la benzine que l'on transforme en toluène en combinant une molécule de benzine avec 1 d'acetylene.

On prepare après un toluène bichloré en faisant passer dans du toluène en ébullition un courant de chlore $C^{14}H^6Cl^2$

Le chlorure de toluène traité par de l'oxyde de mercure donne du chlorure de mercure et de l'aldehyde benzoïque.

On falsifie souvent l'essence d'amandes amères par de l'essence de mirbane ou ~~benzine nitrée~~ nitro benzine. On decele cette dernière en la transformant en aniline soit par l'hydrogène naissant ~~par~~ du fer et de l'acide acetique, soit par ~~le sulfhy~~ l'hydrogène sulfuré, on a de l'aniline qui mis en contact avec de l'hypochlorite de chaux, donne une coloration bleue

Les acides oxybenzoïques sont au nombre de 3, l'acide paraoxybenzoïque ~~ou acide salicylique~~. l'acide meta oxybenzoïque et l'acide orthoxybenzoïque ou acide salicylique

L'acide orthoxybenzoïque ou salicylique $C^{12}H^{6}O^{6}$ se préparant par analyse en l'extrayant de l'essence de gaultheria procumbens ether méthylsalicylique ou de l'essence d'ulmaire. acide salicyleux.

Maintenant on prépare l'acide salicylique par synthèse en partant du phénol $C^{12}H^{6}O^{2} + C^{2}O^{4} = C^{12}H^{6}O^{6}$

On met dans une grande cornue en fer du phenol et de la soude caustique, on fait chauffer de façon à obtenir du phénate de soude, on fait passer un courant d'acide carbonique en continuant de chauffer tant qu'il ne distille plus de phenol le courant d'acide carbonique ~~accompagnant~~ toujours. Il reste dans la cornue une masse grise composée de salicylate de soude impur. On prend par l'eau et on précipite par l'acide chlorhydrique l'acide salicylique. Celui-ci combiné avec du carbonate de soude pour donner de nouveau du salicylate de soude. que l'on purifie par cristallisation et on le précipite une dernière fois par de l'acide chlorhydrique.

L'acide salicylique est volatil mais avec précautions car il régénère le phénol.

Il se combine aux bases pour donner des salicylates solubles sauf le salicylate de fer. On emploie en pharmacie les salicylates de soude potasse ammoniaque bismuth et zinc

L'acide salicylique est soluble dans l'eau, la benzine, l'éther.

Pour rechercher l'acide salicylique on le précipite des liqueurs par le perchlorure de fer, le salicylate de fer précipite en violet et noir en masses considérables.

Dans le vin pour le doser on met une grande quantité de perchlorure de fer qui donne un précipité volumineux de tannate et de salicylate de fer. On le recueille et le traite par l'acide chlorhydrique qui met en liberté l'acide salicylique et l'acide digallique. La benzine dissoudra seul l'acide salicylique qui est pesé après avoir chassé la benzine.

L'acide ~~orthooxy~~ paraoxybenzoïque se prépare de la même manière que l'acide orthooxybenzoïque, mais en mettant de la potasse caustique au lieu de soude dans la cornue où on a mis du phénol et où on envoie un courant d'acide carbonique.

A. Bogrotti[illegible]

Bourquillon



1

Botanique

Les Gentianées et de leurs produits.

Les gentianées possèdent les caractères suivants

Plantes herbacées préférant les terrains siliceux.
Feuilles alternes à nervures presques parallelinerves.
Corolle à 5 divisions
Calice à 5 division
Étamines isostemones
Ovule anatrope
Albumen corné
Carpelle 5 loges
déhiscence septicide
Placentation centrale
Inflorescence en corymbe ou axile

Les gentianées sont de préférence dans les terrains cailloutteux et sont pour la plus part des plantes alpestres.

Les principaux genres employés dans la matière médicale sont Gentiana lutea dont on emploie la racine
~~Gentiana~~ Centaurium canchalangua plante du Chili
Erythrea centaurium ou petite centaurée

La Gentiana lutea ou ~~grande~~ gentiane jaune donne à la matière médicale sa racine, c'est une plante assez grande atteignant ~~et~~ quelquefois 1 mètre de haut ayant des grandes feuilles en éventail et une hampe unique florale. La racine est fibreuse et varie en ~~épaisseur~~ diamètre de 3 à 5 centimètres, de couleur jaune foncée. La racine est très amère et employée comme amer et fortifiant.

La petite centaurée Erythraea centaurium est une petite plante de 10 à 15c de haut ayant les fleurs en corymbe ces fleurs sont rouges, quelquefois jaunes.
On emploie toute la tige et les fleurs
On s'en sert comme dépuratif du sang, amer et stimulant
Le principe actif de cette plante a été isolé on le nomme l'erythrocentaurine c'est un glucoside, de couleur jaune et incristallisable. On l'a obtenu par synthèse.
Il existe en Amérique du Sud dans le Chili et le Pérou une variété ~~ptr~~ de centaurée plus grande que la petite centaurée de notre flore, elle atteint 50 centimètres de hauteur, c'est le Canchalagua d'origine botanique ~~Centaurium~~ Centaurium Canchalagua elle possède les mêmes propriétés que notre petite centaurée et a les mêmes usages.
La matière médicale anglaise en fait un plus grand usage qu'en France où cette plante est peu employée.
Son principe actif est analogue à l'Erythrocentaurine.

H. Bocquillon

Bocquillon

Sel — −5

Dosage — 0

Dosage

Le Bioxyde de manganèse titre 75,5%

8 3,9 / 8.4

Analyse

Carbonate	+ 5		
Sulfate		~~+5~~	
Phosphate	+ 5		
Plomb		− 5	~~+5~~ 0
Chaux	+ 5		
Alumine		− 5	
Potasse		− 5	

Le mélange est soluble entièrement dans l'eau régale

Faisant passer un courant d'hydrogène sulfuré on a un précipité noir, qui redissout dans l'acide nitrique précipite en jaune par le chromate de potasse et jaune avec KI donc Plomb

Par l'oxalate de potasse on obtient un précipité blanc insoluble dans l'acide acetique et soluble dans l'acide chlorhydrique par l'acide sulfurique precipité blanc Chaux.

Par la potasse precipité blanc gelatineux insoluble dans un excès de réactif Alumine

Par l'acide picrique, l'acide tartrique precipités Potasse

Tous les acides avec tous les acides effervescence, gaz trouble l'eau de chaux Carbonate

Avec le chlorure de baryum précipité blanc insoluble dans les acides.

Avec l'acétate de plomb précipité blanc soluble dans le tartrate d'ammoniaque Sulfate

Enfin le phosphate est caractérisé à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien et phosphate d'argent.

A. Bocquillon